

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 01-244841

(43) Date of publication of application : 29.09.1989

(51) Int.Cl. B32B 15/08
B32B 27/34
// H05K 1/03

(21) Application number : 63-071819 (71) Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

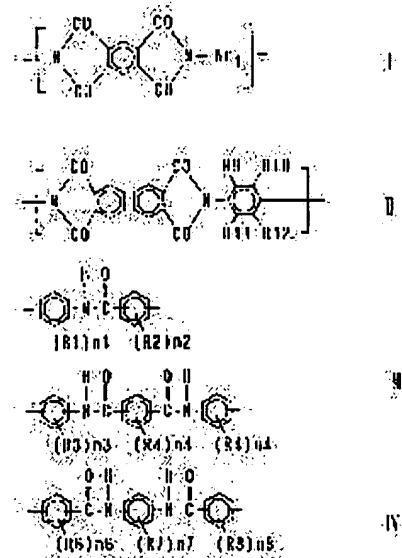
(22) Date of filing : 28.03.1988 (72) Inventor : TOKUMITSU AKIRA
WATANABE TAKASHI
MIYAMOTO KAZUYA

(54) DOUBLE-CONDUCTIVE SIDED POLYIMIDE LAMINATE AND MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a double-sided flexible printed board, which has high dimensional stability at circuit processing and is excellent in heat resistance and flexibility by a structure wherein the laminate concerned consists of a resin layer made of low thermally expandable polyimide-based resin, a resin layer made of thermoplastic polyimide-based resin having specified glass transition point and conductor layers.

CONSTITUTION: Low thermally expandable polyimide-based resin precursor solution and thermoplastic polyimide-based resin or its precursor solution and simultaneously or successively applied on one side of a conductor so as to obtain a single-conductive sided polyimide laminate through heat treatment. A double-conductive sided polyimide laminate is obtained by fixing said single-conductive sided polyimide laminates, both the resin layers of which are placed inside, under heat and pressure. As the low thermally expandable polyimide-based resin, resin having the linear expansion coefficient of $20 \times 10^{-6}(1/K)$ or less is preferable and polyamide-imide resin having the unit structure represented by the formula I and polyimide resin having the unit structure



represented by the formula II are exemplified. In this case, Ar1 in the formula I represents the bivalent aromatic group in formula III or IV. Further, as the thermoplastic polyimide-based resin, any one having the glass transition point of 350°C or lower will do.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

② 日本国特許庁 (JP)

① 特許

② 公開特許公報 (A) 平1-

③ Int. Cl.¹B 32 E 15/08
27/34
// H 05 K 1/03

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成 14

7310-4F
7016-4F
5727-5E 審査請求 未請求 請求項の

⑤ 発明の名称 両面導体ポリイミド積層体及びその製造法

⑥ 特願 昭63-71819

⑦ 出願 昭63(1988)3月28日

⑧ 発明者 徳光 明 福岡県北九州市小倉北区中井2-13-2

⑨ 発明者 渡辺 尚 福岡県北九州市小倉北区中井2-4-6

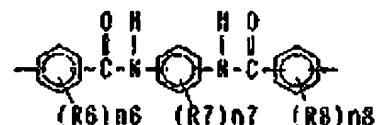
⑩ 発明者 宮本 和弥 福岡県北九州市小倉北区中井4-10-3

⑪ 出願人 新日本鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号

⑫ 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 外3名

明 紹 図

又は



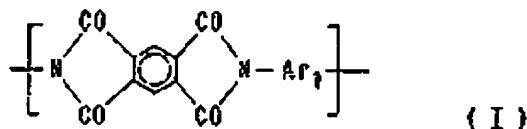
1. 発明の名称

両面導体ポリイミド積層体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、ガラス転移点が350℃以下である熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、導体層とを有することを特徴とする両面導体ポリイミド積層体。

(2) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂が一般式(I)



(但し、式中R1～R8は低級アルコキシ基又はハロゲン基を示しても異なっていてもよく、また4の整数である)で示される2(1)で表される単位構造を有する両面導体ポリイミド積層体。

(3) 一般式(I)で表される

Ar₁が

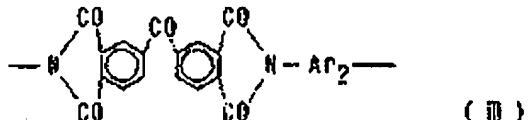


特開月

ルコキシ基又はハロゲン基を示す)で表される単位構造を有する請求項1記載の両面導体ポリイミド積層体。

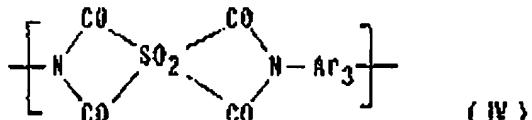
(5) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂の熱膨張係数が 20×10^{-6} (1/K) 以下である請求項1ないし4のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(6) 热可塑性ポリイミド系樹脂が一般式(Ⅲ)



(但し、式中Ar₂は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である)で表される単位構造を有する請求項1～5のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(7) 热可塑性ポリイミド系樹脂が一般式(Ⅳ)



(但し、式中Ar₃は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である)で表される単位構造を

有する請求項1～5のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(8) 一般式(Ⅲ)又は(Ⅳ)が
造において、Ar₂又はAr₃がある請求項6又は7記載の両面
導体。

(9) 導体の少なくとも1層が
1～8のいずれかに記載の両面
導体。

(10) 導体の片面上に低熱膨張
前駆体溶液及び热可塑性ポリイ
の前駆体溶液を同時に又は逐時
熱処理し、表面が热可塑性ポリ
ある片面導体ポリイミド積層体
上記片面導体ポリイミド積層体
を内側にして加熱加圧下に圧着
イミド積層体とする工程とを含
る両面導体ポリイミド積層体の

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

実装のために近年では多く採用
しかしながら、このような両
面の場合、絶縁体層であるべ
にその両面に接着剤を介して導
合させて形成されており、片面
ループリント基板と比較して一般
低いという問題がある。

また、実質的に接着剤層を有
路基板としての特性の低下、特
スフィルムの有する優れた耐熱
ねているという問題がある。さ
有する他の問題として回路加工
う問題がある。具体的には、ス

本発明は、耐熱性、電気的特性、機械的特性に
優れた両面導体ポリイミド積層体に係り、特にフ
レキシブルプリント基板として好適な回路加工性
に優れた両面導体ポリイミド積層体及びその製造
法に関する。

[従来の技術]

近年、電子部品及びそれを使った電子機器にお
いて、その小型化、多量化の要請が高まり、これ
に応じて配線材料についてもその簡略化、高密度化
の傾向が進み、フレキシブルプリント基板材料等
についても例外ではない。

フレキシブルプリント基板は、可挠性を有する
印刷回路基板であり、電気機器、電子機器の小型

卷之三

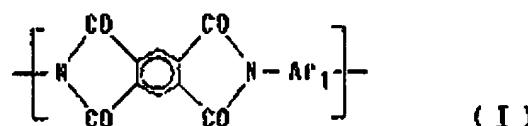
配線を一体化する方向もある。さらには、電気容量の異った配線を必要としたり、より高温に耐える配線材を必要とすることがある。

〔 確認が難化しようとする課題 〕

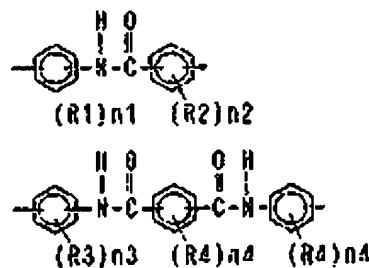
本発明の目的とするところは、回路加工時の寸法安定性が高く、また、耐熱性、可挠性等の特性に優れた両面フレキシブルプリント基板を与えることのできる両面導体ポリイミド積層導体及びその製造法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、低熱膨張性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、ガラス転移点が350℃以下である熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、導体線とを有する両面導体ポリイミド積層体であり、また、導体の片側面上に低熱膨張ポリイミド系樹脂前駆体溶液及び熱可塑性ポリイミド系樹脂又はその前駆体溶液を同時に又は逐時に塗工し、これを熱処理し、表面が熱可塑性ポリイミド系樹脂層である片面導体ポリイミド積層体を製造する工程と、



(但し、式中 α_1 は、下記一般式



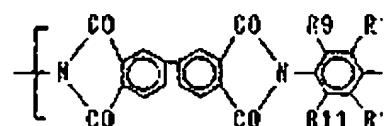
28



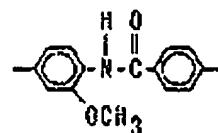
上記片面導体ポリイミド積層体を内側にして加熱加圧下に圧着イミド積層体とする工程とを含リント基板用の両面導体ポリイ法である。

本発明で使用する低熱膨張性としては、それが線膨張係数20のものであることが好ましく、耐熱性、可機性等において優れるのがよい。ここでポリイミド系構造を有する樹脂の総称であるミド、ポリアミドイミド、ポリが挙げられる。ここで、線膨張係数が充分に終了した試料を用いカルアナライザー(THA)を用い温後に10℃/min.の速度で冷らし100℃までの平均線膨張率のものである。

このような性質を有する低然
系脂の具体例としては、下記



(但し、式中R9～R12は低級アルコキシ基又はハロゲン基を示す構造を有するポリイミド樹脂である。低燃焼性の観点から、本式(1)で表される部位構造

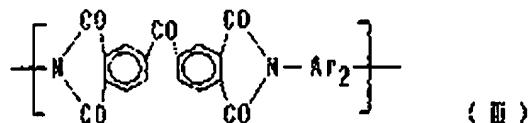


であるポリアミドイミド樹脂で、

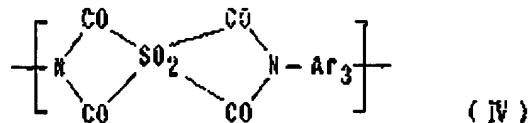
特開

接着可能なものも含まれる。

このような性質を示す熱可塑性ポリイミド系樹脂の具体例としては、下記一般式(Ⅲ)

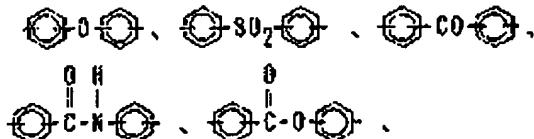


(但し、式中Ar₂は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である)で表される単位構造を有するものや、一般式(IV)



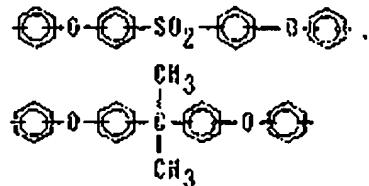
(但し、式中Ar₃は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である)で表される単位構造を有するものを挙げることができる。

ここで、2価の芳香族基Ar₂又Ar₃はの具体例としては、例えば、



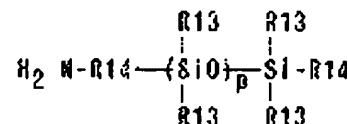
を変化させることができる。さらに、場合によっては、他のポリイミド系樹脂をブレンドすることもできる。

本発明の低熱膨張性ポリイミド前駆体及び熱可塑性ポリイミド前駆体は、ジアミンとテトラカルボン酸無水物とを適当な溶剤中で混合することにより得られる。ここでいう溶剤とは、ジアミン及び酸無水物に対して不活性であり、かつ、生成物であるポリイミドをよく溶解するものである必要がある。このような溶剤としては、例えばN,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシ

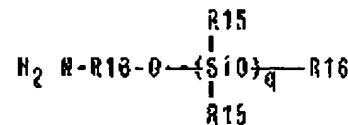


等を学ぶことができる、好ましいである。

また、これらのポリイミド系



又は



(但し、式中R₁₄及びR₁₆は2R₁₃及びR₁₅は1価の有機基を1より大きい整数を示す)で表シロキサンで構成することもで熱膨張性ポリイミド系樹脂、熱系樹脂は、他の構造単位を含む配合割合によって線膨張係数

また、ポリイミドに変換した性を示す場合には、ポリイミドリイミド溶液としてコーティング。

本発明で使用するポリイミドリイミド溶液には、公知の酸無硬化剤等の硬化剤、シランカッネートカップリング剤、エポキシ付与剤、ゴム等の可塑性付与剤、触媒を加えてもよい。

次に、本発明の両面導体ポリ造法は、基本的には次の2つの

特許

樹脂溶液の導体上へのコーティングの方法としては、いかなる方法であってもよく、ドクターブレード、ロールコーテー、ダイコーター、カーテンコーテー等公知のコーティング方法で行なうことができる。また、多層ダイのようなコーティング機器を使用して2種類以上のポリイミド系樹脂を同時にコーティングすることも可能である。

コーティングに使用するポリイミド前駆体溶液のポリマー濃度は、ポリマーの結合度にもよるが、5～30重量%、好ましくは10～20重量%である。ポリマー濃度が5重量%以下では一回のコーティングによって充分な膜厚が得られず、また、30重量%以上では溶液粘度が高くなりすぎてコーティングが困難になる。

導体上に均一な厚みにコーティングされたポリアミック酸溶液は、熱処理により溶剤が除去され、さらにイミド環環されることになるが、その場合に急激に高温で熱処理すると、樹脂表面にスキン層が生成して溶剤が蒸発し難くなったり、発泡したりするので、低温から徐々に高温まで上昇させ

ながら熱処理していくのが望的な熱処理温度としては3ましく、400℃以上ではボックスに起り始め、また、30ミド皮膜が導体面上に充分に良い接着体を得られない。こたボリイミド皮膜の厚みは、1程度である。

第一の工程では、導体上にド層と熱可塑性ポリイミド層1層づつを有していればよい。ド樹脂層を2層以上有していの工程の熱プレスでの加熱圧めには、樹脂表面層は熱可塑性が好ましい。また、導体、膨張性ポリイミド層と熱可塑性層は、反りやカールがなく導体ポリイミド接着体を得る性ポリイミド層が80重量%とが好ましい。

第二の工程では、このようにして得られた片面導体ポリイミド接着体同志をその樹脂層を内側にして熱プレスにより加熱加圧下に積層するわけであるが、熱プレスの方法としては通常のハイドロプレス、真空プレス又は熱ラミネーター等を使用することができる。この際の熱プレス温度については、特に特定されるものではないが、熱可塑性ポリイミド系樹脂のガラス転移点であることが望ましい。また、熱プレス圧力については、プレスに使用する機器の種類にもよるが、1～500kg/cm²、好ましくは5～50kg/cm²が適当である。

上記第一の工程及び第二の工程は、導体面の酸

用できる。

本発明の両面導体ポリイミトとしてのポリイミド樹脂層のものであるが、導体としては、鉄、銀、パラジウム、ニッケルデン、タンクステン、亜鉛又は銅等が挙げることができ、好ましくは少なくとも1層が好しくは2層共に銅である。

また、これらの導体について着力の向上を目的として、サイルメック、銅-亜鉛合金メック

特開平

調製

1ℓのガラス製セパラブルフラスコに窒素を通じながらN,N-ジメチルアセトアミド556gを仕込み、続いて2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド28.30g(0.110mol)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル22.03g(0.110mol)とを攪拌下に仕込み、その後完全に溶解させた。この溶液を10℃に冷却し、無水ビロメリット酸47.84g(0.219mol)を30℃以下の温度に保たれるように少量づつ添加し、添加終了後引続き室温で2時間攪拌を続け、重合反応を完結させ、B型粘度計による25℃のみかけ粘度が約800ボイスのポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例2：低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液の調製

ジアミン成分としてp-フェニレンジアミン20.00g(0.185mol)、酸無水物成分として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物54.27g(0.184mol)、反応溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン420gを用いた以外は、上記合成例

1と同様にして、B型粘度計によく粘度が約850ボイスのポリイミドを得た。

合成例3：熱可塑性ポリイミドの調製

ジアミン成分として1,3-ビス(4-キシ)ベンゼン30.00g(0.081mol)、酸無水物成分として3,3',4,4'-ベンツカルボン酸無水物32.90g(0.081mol)、応溶剤としてN,N-ジメチルアセトアミドを用いた以外は、上記合成例1と同様にして、B型粘度計による25℃のみかけ粘度が約800ボイスのポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例4：熱可塑性ポリイミドの調製

ジアミン成分として3,3'-ジアスカルボン20.00g(0.081mol)、酸無水物成分として3,3',4,4'-ベンゾフェノン酸無水物25.96g(0.081mol)、反応溶剤としてジエチレングリコールジメタ

38gを用いた以外は、上記合成例1と同様にして、B型粘度計による25℃のみかけ粘度が100ボイスのポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例5：熱可塑性ポリイミド前駆体溶液の調製

ジアミン成分として2,2-ビス[4-(4-アミノフェニル)フェニル]プロパン25.00g(0.061mol)、酸無水物成分として3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物19.62g(0.061mol)、反応溶剤としてN,N-ジメチルアセトアミド178gを用いた以外は、上記合成例1と同様にして、B型粘度計による25℃のみかけ粘度

テル147gを用いた以外は、上記合成例1と同様にして、B型粘度計による25℃のみかけ粘度が120ボイスのポリイミド前駆体溶液を得た。

実施例1

合成例1で調製した低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液を200μl×200μlのミキサーに注入した35mm電解鋼筒(日鉛グレー)の筒内にアブリケーターを用いて24hで充填した。これを130℃で10分間加熱し、溶剤のN,N-ジメチルアミドを除去した。さらに、乾燥後に、バーコーター9番を用いて毛

特開

ミド系樹脂層の180°引剥がし強さ（JIS C-6481）を測定した結果は0.9kg/cmであり、また、銅錫エッティング後のポリイミドフィルムの線膨張係数は 12×10^{-6} (1/K)であった。

次に、この片面銅張ポリイミド積層体の2枚をその樹脂層を内側にして重ねさせ、油圧式プレス機で圧力50kg/cm、温度340℃の条件下に10分間保持し、全体厚みが120μmの両面導体ポリイミド積層体を得た。

熱圧着面での180°引剥がし強さは1.2kg/cmであり、また、この両面銅張ポリイミド積層体を熱風オーブン中200℃で180時間処理した後においても1.1kg/cmの接着力を示し、接着力の低下は小さかった。

実施例2

低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液として合成例2の樹脂溶液を使用し、熱可塑性ポリイミド前駆体溶液として合成例3の樹脂溶液を用いた以外は、上記実施例1と同様にして片面銅張ポリイミド積層体及び両面銅張ポリイミド積層体を作製した。

がし強さは1.8kg/cmであり、エッティング後のポリイミドフィルムの線膨張係数は 10×10^{-6} (1/K)であった。

次に、この片面銅張ポリイミド積層体の2枚を実施例1と同様に熱圧着して積層し、両面銅張ポリイミド積層体とした。熱圧着面での180°引剥がし強さは1.2kg/cmであり、200℃で180時間処理後の値も1.1kg/cmであって接着力の低下は小さかった。

実施例4

低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液として合成例1の樹脂溶液を、また、熱可塑性ポリイミド前駆体溶液として合成例4の樹脂溶液を用いた以外

片面銅張ポリイミド積層体の強さは0.7kg/cm、ポリイミド張系数は 9×10^{-6} (1/K)である。

また、両面銅張ポリイミド層の180°引剥がし強さは1.200℃で180時間後における値を示し接着力の低下は小さ

実施例3

合成例5で調製した熱可塑性溶液を200μm×200μmのSた35mm角解銅箔（日鉛グールにバークーター9番を用いて3し、熱風オーブン中130℃で剤を除去した。次に、第一の尋うに合成例1の低熱膨張性ポリ及び合成例4の熱可塑性ポリ順次上記実施例1と同様に行ってない、ポリイミド部分が3ホールのない平面性の良好な片面積層体を得た。この片面銅張積層

80時間処理後の値も1.4kg力の低下はほとんどなかった。

比較例1

低熱膨張性ポリイミド前駆体アミノジフェニルエーテルと無の反応物のN,N-ジメチルアセト溶液を用いた以外は、実施例1両銅張ポリイミド積層体を作製著しく熱プレスによる両面化はた、エッティング後のポリイミド係数は 45×10^{-6} (1/K)であった

【発明の効果】

本発明の両面銅張ポリイミド

特開平

造法によれば、歯接塗工なのでその製造工程が簡略化され、生産性が著しく向上する。

特許出願人 新日本化学株式会社
代理人 弁理士 成瀬 勝夫
(外3名)

手続補正(昭和63)

特許庁長官 小川 邦夫

1. 事件の表示 昭和63年特許第718
2. 発明の名称 両面導体ポリイミド樹脂
3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人
住所 東京都中央区銀座五丁
名称 (664) 新日本化学株式
4. 代理人 平105 電話 03(46
住所 東京都港区新橋3丁目

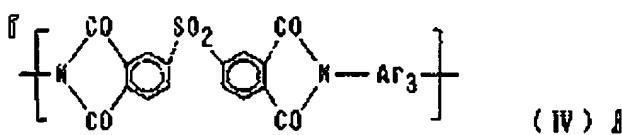
氏名 (8273) 弁理士 成

5. 補正により増加する発明の数
6. 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範
- (2) 明細書の「発明の詳細な

7. 補正の内容

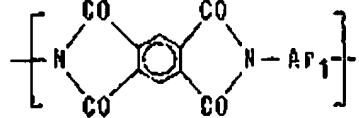
- (1) 明細書第1~4頁に記載した「特許請求の範囲」の欄を別紙の通りに補正する。
- (2) 明細書第11頁第10~12行目に記載した「一般式(IV)の構造式」を下記の通りに補正する。



特許請求の範

- (1) 低熱膨張性ポリイミド系をとも1つの樹脂層と、ガラス4以下である熱可塑性ポリイミド少なくとも1つの樹脂層と、導体層を特徴とする両面導体ポリイミド。
- (2) 低熱膨張性ポリイミド系を

以上



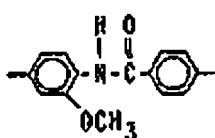
特開

又は



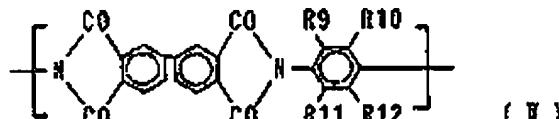
(但し、式中R1～R8は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン基を示し、互いに同じであっても異なっていてもよく、また、n1～n8は0～4の整数である)で示される2価の芳香族基である)で表される単位構造を有する請求項1記載の両面導体ポリイミド積層体。

(3) 一般式(I)で表される単位構造において、Ar₁が



である請求項2記載の両面導体ポリイミド積層体。

(4) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂が一般式(II)

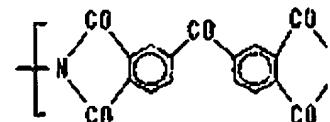


(但し、式中R9～R12は低級アルキル基、低級ア

ルコキシ基又はハロゲン基を2位構造を有する請求項1記載の両面導体。

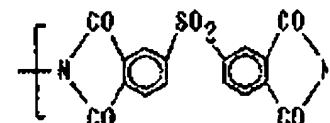
(5) 低熱膨張性ポリイミドが $20 \times 10^{-6} (1/K)$ 以下であるもいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(6) 熱可塑性ポリイミド系



(但し、式中Ar₂は2価の芳香族素数が12以上である)で有する請求項1～5のいずれかに記載の両面導体。

(7) 热可塑性ポリイミド系



(但し、式中Ar₃は2価の芳香族素数が12以上である)で有する請求項1～5のいずれかに記載の両面導体。

有する請求項1～5のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(8) 一般式(III)又は(IV)で表される単位構造において、Ar₂又はAr₃がである請求項6又は7記載の両面導体ポリイミド積層体。

(9) 導体の少なくとも1層が銅箔である請求項1～8のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(10) 導体の片面に上に低熱膨張ポリイミド系樹脂前躯体溶液及び熱可塑性ポリイミド系樹脂又はその前躯体溶液を同時に又は逐時に塗工し、これを加熱加圧して熱可塑性ポリイミド導体層で